

BEST AVAILABLE COPY

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erfolgsgemäß § 5 Absatz 1 des Anwendungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 735

Int.Cl.

3(51) C 08 G 65/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(71) WP C 04 G 2362 315

(22) 24.12.81

(43) 02.11.83

(71) ADW DER DDR DD

(72) BEHRENDT, GERHARD, DR. RER. NAT., DIPL. CHEM., WAGNER, GÜNTHER, DR. SC. NAT., DIPL. CHEM.  
ANDERS, PETER, DIPL. ING., DD.

(73) siehe (72)

(74) ADW DER DDR ZIF ORGAN. CHEMIE BfPN 1190 BERLIN RUDOWER CHAUSSEE 5

(54) VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen, die zur Herstellung von Polyurethanen, oberflächenaktiven Stoffen, verschiedenen Additiven und Härterkomponenten für Polyester- und Polyepoxidharze verwendet werden können. Erfindungsgemäß wird ein lebendes Prepolymers, bestehend aus einer polymerisationsfähigen Oxiranverbindung, einem Polymerisationskatalysator aus der Gruppe der Doppelmetallcyanide und einem hydroxylgruppenhaltigen Starter, mit einer oder mehreren Oxiranverbindungen in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 140 °C in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor in einer oder mehreren Stufen umgesetzt. Vorteilhaft erfolgt dies in einem Schlangenreaktor mit mehreren Einspeisungsöffnungen, der am Anfang der Schlange mit einer Dosierpumpe und am Ende der Schlange mit einer Drosselvorrichtung ausgestattet ist. Die Oxiranverbindung wird vorteilhafterweise im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Polymeren eingebracht, wobei der Druck im Reaktor 0,5 MPa nicht übersteigen soll. Die Erfindung kann insbesondere in der chemischen Industrie Anwendung finden.

BAD ORIGINAL



## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen, gekennzeichnet dadurch, daß ein lebendes Prepolymere, bestehend aus einer polymerisationsfähigen Oxiranverbindung, einem Polymerisationskatalysator aus der Gruppe der Doppelmetallcyanide und einem hydroxylgruppenhaltigen Starter, mit einer oder mehreren Oxiranverbindungen bei einer Temperatur von 20 bis 140 °C in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor in einer oder mehreren Stufen durch ein- oder mehrfache Einspeisung umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das lebende Prepolymere aus Propylenoxid, einem Diol oder Triol oder einem Gemisch davon und einer Doppelmetallcyanidkomplexverbindung hergestellt worden ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das lebende Prepolymere in einem Schlangenreaktor, welcher mit 1 bis 15 Einspeisungen und einer Drosselvorrichtung am Ende versehen ist, über eine Dosierpumpe, die den Einlaßstutzen am Anfang der Schlange sperrt, eingebracht wird, danach die monomere Oxiranverbindung über eine Einspeisungsöffnung im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Prepolymeren mit solcher Geschwindigkeit eingemischt wird, daß der Druck im Reaktor 0,5 MPa nicht übersteigt, gegebenenfalls weitere Oxiranverbindungen über andere Einspeisungen zugeführt werden und nach erfolgter Polymerisation das Reaktionsprodukt über die Drosselvorrichtung mit einer die Molmasse bestimmenden Geschwindigkeit ausgetragen wird.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß durch ständige Messung der Dichte Abweichungen vom vorgegebenen Standard der Molmasse der Polyetheralkohole festgestellt werden und danach die Geschwindigkeit des Austrags an Reaktionsprodukt gesteuert wird.

# **Titel der Erfindung**

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen

## **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen, die zur Herstellung von Polyurethanen, oberflächenaktiven Stoffen, verschiedenen Additiven und Härterkomponenten für Polyester- und Epoxidharze verwendet werden können.

## **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen sind bekannt. Diese Verfahren gehen im allgemeinen von einem Startergemisch mit alkalischen Katalysatoren oder von bereits teilweise mit Alkylenoxiden umgesetzten Starter-Alkali-Gemischen aus. So wird beispielsweise in der DE-PS 12 55 653 ein kontinuierliches Verfahren beschrieben, nach dem die Herstellung von Polyglykolen aus Diolen, starken Alkalien und Epoxidverbindungen bei 170 bis 230 °C innerhalb von 15 bis 80 Sekunden erfolgt. Ein ähnliches Verfahren gemäß DE-OS 23 58 874 arbeitet in einem Temperaturbereich von 190 bis 290 °C. Die Herstellung von Glykolen wird in der DE-OS 25 28 778, von Polyethylenglykolen oder Monoethern der Glykole in der DE-AS 11 17 ... beschrieben. Die Umsetzung

von Alkylperoxidgemischen an polyfunktionellen Startern kann nach einem anionischen Verfahren gemäß US-PS 2 988 572 in einem Schlangenreaktor erfolgen. Weitere Verfahren werden in der GB-PS 1 079 304 und FR-PS 1 382 326, nach letzterem entstehen hochfunktionelle, kurzkettige Polyetheralkohole, aufgezeigt.

Gemäß DD-WP 142 809 und 106 823 sind zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen durch anionische Verfahren lange Rohrreaktoren erforderlich. Auch in der DE-OS 29 00 167 und in der Patentanmeldung DD-WP C 08 G/225 535 sind entsprechende Verfahren beschrieben. In der US-PS 3 050 511 wird die Herstellung von Block-Copolymeren durch Addition von Epoxidverbindungen an "lebende Anionen" dargestellt.

Dieses Verfahren ist gemeinsam, daß es sich stets um eine anionische Polymerisation handelt, das bedeutet, daß die in der ersten Reaktionsphase entstehende Wärmemenge größer als die zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur notwendige ist und in der zweiten Reaktionsphase eine Wärmezufuhr erforderlich wird, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu sichern.

Weiterhin ist bei einem anionisch katalysierten Verfahren eine gleichbleibende Reaktionsgeschwindigkeit nicht problemlos erreichbar. Es werden deshalb zur Verbesserung der Verfahrensdurchführung lange und folglich ökonomisch aufwendige Reaktoren eingesetzt.

Nachteilig bei diesen Verfahren ist auch, daß die vorgeschlagenen Startergemische nicht lagerstabil und sehr empfindlich gegen geringe Feuchtigkeitsaufnahme aus der Atmosphäre sind.

Zugleich darf wegen eines möglichen ungünstigen Temperaturprofils der Reaktordurchmesser etwa 20 bis 25 cm nicht übersteigen, so daß damit der Durchsatz beziehungsweise die Ausbeute begrenzt wird. Dabei ist die Herstellung von Block-Copolymeren an die Notwendigkeit vieler Einspeisungen gebunden.

Hinzu kommt, daß bei relativ hohen Temperaturen gearbeitet wird, was Nebenreaktionen begünstigt und damit zu erheblicher Unreinlichkeit der Reaktionsprodukte führt (siehe z. B. H. Becker, Vortrag auf dem Kolloquium "Ionische Polymerisation" Berlin, Dezember 1980, Stolarzewicz, Becker, Wagner, Acta Polym. 32 (8), 483 (1981); 32 (12), 764 (1981) und 33 (1), 34 (1982)).

#### Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein technisch einfach zu realisierendes, kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von einheitlichen Polyetheralkoholen zu entwickeln.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird dadurch erreicht, daß erfindungsgemäß ein lebendes Prepolymer, bestehend aus einer polymerisationsfähigen Oxiranverbindung, einem Polymerisationskatalysator aus der Gruppe der Doppelmetallcyanide und einem hydroxylgruppenhaltigen Starter, mit einer oder mehreren Oxiranverbindungen bei einer Temperatur von 20 bis 140 °C in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor in einer oder mehreren Stufen durch ein- oder mehrfache Einspeisung umgesetzt wird.

Hierbei werden die Funktionalität des entstehenden Polyetheralkohols nur durch die Funktionalität des lebenden Prepolymeren und die Molmasse durch die Verweilzeit im Reaktor, durch die Reaktionstemperatur und die Geschwindigkeit der Einspeisung der monomeren Reaktionskomponente bestimmt.

Geeignete Reaktoren sind beispielsweise Schlangenreaktoren mit einem Rohrdurchmesser von 0,5 bis 50 mm mit mindestens einer Einspeisung für das Monomere. Dieses wird bevorzugt in Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Prepolymeren in den Reaktor eingebracht. Das Ende des Reaktors ist derart ausgebildet, daß durch eine Drosselvorrichtung die Entnahme des fertigen Polymerisats mit einer die Molmasse

bestimmenden Geschwindigkeit erfolgen kann. Weitere Beispiele für Rohrreaktoren sind rohrförmige Reaktoren mit einer Länge von 5 bis 100 m, welche auch in mehreren Lagen verwendet werden können und die dann in jeder Lage mindestens eine Einspeisung für Monomere aufweisen. Auch Perkolatoren sind zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendbar, wobei auch hier das Monomere bevorzugt im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Prepolymers eingespeist wird.

Die bei der Polymerisation entstehende Wärme kann für andere Reaktionen genutzt werden. Vorteilhaft ist es deshalb, die Polymerisationsreaktoren als Heizschlange in einem zweiten Reaktor auszubilden, in welchem eine Reaktion bei einer Temperatur zwischen 20 und 140 °C durchgeführt werden soll.

Das als Ausgangsprodukt verwendete lebende Prepolymere ist nach dem Verfahren zur Herstellung lebender Polyetheralkohol-Stämme (Patentanmeldung WP C 08 G/236230/7) erhältlich. Danach wird zuerst aus einem metallisch-koordinativ wirkenden Katalysator, beispielsweise eine Doppelmetallcyanidkomplexverbindung, und einer Oxiranverbindung, bevorzugt wird Propylenoxid eingesetzt, ein Reaktionsgemisch hergestellt, welchem man nach der Initiierungsphase eine Mischung aus einem hydroxylgruppenhaltigen Starter und aus weiteren Anteilen einer oder mehrerer Oxiranverbindungen zufügt, wobei die Temperatur 120 °C nicht übersteigen soll. Nach Beendigung der Reaktion liegt ein lagerstabiles, polymerisationsfähiges Polyetherol vor, welches in dieser Form direkt für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbar ist.

Als monomere Oxiranverbindung sind niedere Alkylenoxide wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, ferner Butadienoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin, Alkylglycidether, Alkanylglycidether und Glycidol geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den Vorteil, daß zur Aufrechterhaltung der Reaktion in der Regel keine Wärmezuführung notwendig ist und daß während der Reaktionsdauer die

Oxirenverbindung gleichmäßig zugegeben werden kann, unabhängig von der Molmasse des Endproduktes und ohne die Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf des Verfahrens wesentlich zu verändern.

#### Ausführungsbeispiel

Der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Schlangenreaktor, der sich in einem Rührkessel befindet, besteht aus einem 126 m langen Rohr von 6 mm Innendurchmesser. Der Durchmesser der Schlange beträgt 83 cm. Am oberen Ende des Rohres befindet sich ein Einlaßstutzen, der durch eine Kolbenpumpe gespeist wird. Es befinden sich zwei weitere Einspeisungen am Reaktor, und zwar die erste in der 10. Mündung (nach 27,5 m Rohrlänge) und die zweite in der 40. Mündung (d. h. nach 110 m Rohrlänge). Am Ende der Schlange befindet sich ein automatisch gesteuertes Magnetventil, mit dem der Austrag gesteuert wird.

Durch die Dosierpumpe wird das lebende Startergemisch, hergestellt aus Propylenoxid, Zinkhexacyanocobaltat-ethylen-glykoldimethylether und Dipropylenglykol im Verhältnis der Masseanteile wie 500 : 12,3 : 800, mit einer Geschwindigkeit von 20 g/min eingespeist. Gleichzeitig wird durch die obere Einspeisung so viel Propylenoxid hinzugefügt, daß der Druck im Reaktor 0,5 MPa nicht übersteigt. Sobald das Reaktionsgemisch die zweite Einspeisung passiert hat, wird über diese ebenfalls Propylenoxid mit einer solchen Geschwindigkeit eingespeist, daß die Molmasse des Endproduktes 2200 beträgt. Das wird erreicht, indem die erste Einspeisung mit 75 g Propylenoxid/min und die zweite mit 105 g Propylenoxid/min arbeitet. Der Austrag an Polypropylenglykol beträgt  $200 \pm 10$  ml/min. Das Produkt ist leicht opak und hat folgende Eigenschaften:

OH-Zahl:	51,1	Säurezahl	= 0,012
Jod-Zahl:	0,12	Viskosität	= 542 mPa·s
pH-Wert:	6,83	Molmasse (PMA)	= 2100



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**